

## METHOD OF DESTATICIZING LIQUID CRYSTAL SUBSTRATE

**Publication number:** JP6212102

**Publication date:** 1994-08-02

**Inventor:** UEHARA TOSHISHIGE; OTA TOMOHISA;  
YAMAGUCHI YUTAKA; KAWAGUCHI HISAO

**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD; SHARP KK

**Classification:**

- international: C09D5/20; C09D4/02; C09D171/02; G02F1/13;  
C09D5/20; C09D4/02; C09D171/00; G02F1/13; (IPC1-  
7): C09D5/20; G02F1/13

- european:

**Application number:** JP19930004443 19930114

**Priority number(s):** JP19930004443 19930114

**Report a data error here**

### Abstract of JP6212102

**PURPOSE:** To destaticize a liquid crystal substrate by forming a film of an antistatic resin composition on the surface of the liquid crystal substrate to thereby temporarily protect the substrate from the static electricity generated during the chamfering of its grounded circuit part, and releasing the film from the substrate by treatment with water, warm water, an aqueous acid solution or an aqueous alkali solution as early as possible after the completion of the step of chamfering a grounded circuit part or the step of transportation. **CONSTITUTION:** A film made from a resin composition essentially consisting of a specified polyoxyalkylene (meth)acrylate, a specified polyfunctional oxyalkylene (meth)acrylate monomer and a specified polyfunctional silicone (meth)acrylate is formed on the surface of a liquid crystal substrate, and is released from the substrate by treatment with water, warm water, an aqueous acid solution or an aqueous alkali solution after the antistatic treatment has been accomplished.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6/6

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212102

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/20	P Q T	7211-4 J		
G 0 2 F 1/13	1 0 1	9315-2 K		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

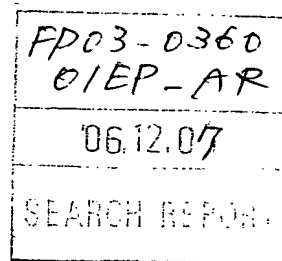
(21)出願番号	特願平5-4443	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)1月14日	(71)出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
		(72)発明者	上原 寿茂 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72)発明者	太田 共久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶基板の帯電防止方法

(57)【要約】

【目的】液晶基板の表面に帯電防止機能を有する樹脂組成物からなる皮膜を形成し、アース回路部の端面切断時に発生する静電気から基板を一時保護し、アース回路部の端面切断や輸送などの工程終了後は速やかに水、温水、酸性水溶液、またはアルカリ性水溶液で剥離する液晶基板の一時的帯電防止方法を提供すること。

【構成】液晶基板の表面に、特定のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートオリゴマー、特定の多官能オキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーおよび特定の多官能シリコーン(メタ)アクリレートを必須成分とする樹脂組成物よりなる皮膜を形成し、帯電防止の目的を達成した後は水、温水、酸性水溶液、またはアルカリ性水溶液にて皮膜を剥離する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶基板の表面に皮膜を形成し、帯電防止の目的を達成した後は水、温水、酸性水溶液、またはアルカリ性水溶液にて皮膜を剥離することを特徴とする液晶基板の帯電防止方法。

【請求項2】 液晶基板の表面に皮膜を形成した後、放射線照射して皮膜を硬化させることを特徴とする請求項1記載の液晶基板の帯電防止方法。

【請求項3】 液晶基板の表面に形成する皮膜が下記(a)および(b)を必須成分とする樹脂組成物である請求項1または2記載の液晶基板の帯電防止方法。

(a) 分子内に不飽和2重結合を有し、重量平均分子量が100～50,000の範囲で、アルキレン付加モル数が5以上のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートオリゴマー100重量部、(b) 分子内に不飽和2重結合を1分子あたり2個以上有する多官能オキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーを1～300重量部。

【請求項4】 液晶基板の表面に形成する皮膜が下記(a)、(b)および(c)を必須成分とする樹脂組成物である請求項1または2記載の液晶基板の帯電防止方法。

(a) 分子内に不飽和2重結合を有し、重量平均分子量が100～50,000の範囲で、アルキレン付加モル数が5以上のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートオリゴマー100重量部、(b) 分子内に不飽和2重結合を1分子あたり2個以上有する多官能オキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーを1～300重量部、(c) 分子内にシリル基と不飽和2重結合を1個以上合わせ持つ単官能または多官能シリコン(メタ)アクリレートを1～300重量部。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶基板、特に内部にアクティブ素子を有するTFT型液晶基板などの帯電防止方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶基板に搭載されるアクティブ素子は静電気破壊を起こしやすい。特に端面切断工程時や輸送時はアースされていないため、静電気の発生はアクティブ素子にとって致命的である。かかる基板の帯電防止方法として一般的には、自己放電式または交流電源式による除電器が、また両面を除電するためには、除電気で生成するイオンを風で送るブロー式除電器などを用いるのが有効である。しかし例えば、自己放電式除電器の場合、帯電体が作り出す電荷によって放電を起こし、電荷を中和する原理であるから、帯電体の帯電レベルが低すぎると効果を発揮しない。また交流式は交流コロナ放電を利用するため、能力は比較的高く、正負どちらの帯電極性にも対応できるが、放電特性は、正負で同じではな

いから、半周期ごとに生成される正負イオンの数が等しくなく、帯電していないフィルムに作用させると、レベルは低いがどちらかの極性に帯電してしまう。またブロー式除電器の場合、送風途中でイオンが減少するため除電能力に問題がある。その他にも環境温度を高めることによって静電気を空気中に放電する方法、静電気が発生する表面を薬品処理によってイオン化または酸化する方法、帯電防止剤の添加により導電化を図る方法などがあるが、コスト面での優位性と効果の確実性から、帯電防止剤の添加が最も一般的であった。

【0003】 このような帯電防止剤を使った導電化の材料として、(1)金属、(2)金属酸化物、(3)カーボン、(4)界面活性剤などがある。金属やカーボンを使う場合は、帯電防止というより、電磁波シールドを目的とする場合が多い。また界面活性剤を添加する方法では、帯電防止剤としての役割を果たすために、概して多量に添加され、ベース樹脂の基本特性(機械的、透明性)を損なう場合がある。かりに基本特性を損なわないような構造物とした場合でも、帯電防止の役目を達成した後に、架橋部分の帯電防止成分の除去が困難であった。また帯電防止皮膜を形成し目的達成後、フィルム状で剥離を行なう形式では、新たに静電気が発生しやすいなどの問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる点に鑑みなされたものであって、液晶基板の表面に帯電防止機能を有する樹脂組成物からなる皮膜を形成しその後はアース回路部の端面切断時に発生する静電気から基板を一時的保護し、アース回路部の端面切断や輸送などの工程終了後は速やかに水、温水、酸性水溶液、またはアルカリ性水溶液で剥離する液晶基板の一時的帯電防止方法を提供せんとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、下記(a)、(b)および(c)を必須成分とする樹脂組成物よりなる皮膜を液晶基板の表面に形成後、放射線を照射して皮膜を硬化させ、アース部の端面切断工程を施し、帯電防止の目的を達成した後は水、温水、酸性水溶液、またはアルカリ性水溶液にて皮膜を剥離することを特徴とする液晶基板の帯電防止方法に関する。

(a) 分子内に不飽和2重結合を有し、重量平均分子量が100～50,000の範囲で、アルキレン付加モル数が5以上のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートオリゴマー100重量部、(b) 分子内に不飽和2重結合を1分子あたり2個以上有する多官能オキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーを1～300重量部、あるいはまた、(c) 分子内にシリル基と不飽和2重結合を1個以上合わせ持つ単官能または多官能シリコン(メタ)アクリレートを1～300重量部。

【0006】 以下本発明を詳細に説明する。本発明で用

いられるポリオキシアルキレン（メタ）アクリレートオリゴマーは通常、縮合重合法で得られる。これらのポリオキシアルキレン（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、ポリオキシエチレンジグリコール、ポリオキシエチレンジグリコール酸、ポリオキシプロピレンジグリコール、ポリオキシプロピレンジグリコール酸などのポリオール、ポリオール酸など分子内に極性基を有するポリマーが挙げられる。

【0007】縮合重合型のオリゴマーとしてその他にも、分子内に不飽和2重結合を有するポリオキシアルキレン型オリゴマーと（メタ）アクリル酸とのエステル交換反応や（メタ）アクリルイソシアネートとの反応により得られるオリゴマー、ポリオキシアルキレングリコール酸とグリシジル（メタ）アクリレートとの反応により得られるオリゴマー、ポリオキシアルキレングリコールとエピクロヒドリンとの反応により得られるオリゴマーなどがある。たとえばポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールの（メタ）アクリル酸付加物、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールの（メタ）アクリルイソシアネート付加物、ポリエチレングリコール酸やポリプロピレングリコール酸のグリシジル（メタ）アクリレート付加物、ポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物が挙げられる。また分子内に導入する不飽和2重結合を有する基としては、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基などのうち、アクリロイル基とメタクリロイル基の反応性が速く、良好な結果が得られる。かかるオリゴマーは、分子量が100より小さいと、1分子当たりのオキシエチレン基の濃度が低下するため、親水性が低下し、水などによる短時間剥離が困難になる。また50、000より分子量が大きいと、オキシエチレンの繰り返し構造による結晶性が発現し均一な塗工が困難になるため、重量平均分子量としてはこの範囲のものが選択され、200～5、000の範囲にあるものがさらに好ましい。

【0008】次に分子内に不飽和2重結合を1分子あたり2個以上有する多官能オキシアルキレン（メタ）アクリレートモノマーとしては1、6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、アリールアルコールジアクリレート、レゾルシノールジアクリレート、アジピン酸ジアクリレート、フタル酸ジアクリレート、付加モル数が5以下のポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート等の（メタ）アクリル酸付加物が挙げられる。分子内に導入する不飽和2重結合を有する基はオリゴマーの場合と同様、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基が有効でその内でも特に

アクリロイル基とメタクリロイル基の反応性が速く、良好な結果が得られる。分子内にシリル基と不飽和2重結合を1個以上合わせ持つ単官能または多官能シリコン（メタ）アクリレートとしては、ジメチロールシラン、トリメチロールシラン及びテトラメチロールシランの2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート付加物などを使うことができる。この場合もオリゴマーやモノマーの場合と同様に、分子内に導入する不飽和2重結合を有する基として、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基が有効で、アクリロイル基とメタクリロイル基は特に良好な結果が得られる。不飽和2重結合は、硬化性を上げ、架橋度を高めるため1分子あたり2個以上必要である。

【0009】上述したモノマー及び単官能または多官能シリコンは単独で使用してもよいし、必要に応じて2種以上併用してもよい。なお、樹脂は比較的低分子量のオリゴマーを主成分とする無溶剤樹脂であるが、塗工作業性の点から、少量の溶剤を使用してもかまわない。

【0010】本発明におけるオリゴマー、モノマー及び単官能または多官能シリコンの使用量は、樹脂組成物全体の粘度、液晶基板への密着性、水または水溶液による樹脂の剥離の容易さ、耐熱性等に鑑み決められるが、これらが良好な特性を示すオリゴマーは、ポリオキシアルキレン（メタ）アクリレートオリゴマー100重量部に対し、モノマー及び単官能または多官能シリコンの配合量がそれぞれ5～300重量部の時である。本発明の樹脂を紫外線によって硬化させる場合、光開始剤または増感剤の少なくとも一方が必須であるが、そのほかに希釈剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、導電性付与剤や膨潤剤などの添加剤を配合してもよい。樹脂の塗布厚さは、0.1 $\mu$ m～1mmの範囲で、好ましくは1 $\mu$ m～100 $\mu$ mの範囲で選択される。

【0011】本発明でいう放射線の線量は吸収線量で0.1～30Mrad、より好ましくは1～10Mrad、紫外線の場合0.01～30J/cm<sup>2</sup>の範囲で使用されるが、0.05～3J/cm<sup>2</sup>より好ましい。照射の際注意を要するのは活性ラジカルが酸素による失活である。これらの影響を最小限に防ぐためには、窒素などの不活性ガスを用いて適当な酸素濃度にしたたり、プラスチックフィルムを樹脂上にラミネートして、酸素を遮蔽する必要がある。この際の必須成分としてベンゾフェノンやミヒラーケトンのごとき光開始剤、増感剤またはそれらの誘導体をオリゴマー100部に対して0.1～30部、好ましくは0.5～10部添加することによって、効率よく開始反応を行なわせることができる。

【0012】本発明で使用する放射線照射した保護樹脂の剥離液としては水温が0℃以上100℃以下の水、温水（熱水）が使えるが、使いやすさ、安全性の点から、水温は20℃～60℃が望ましい。また水以外の剥離液としては、酸・アルカリの水溶液を使うことができる。

5

それらの濃度は、0.1%~90%で可能であるが、10%以下の水溶液が安全作業性の点からより好ましい。

【0013】このようにして得られた帯電防止用樹脂組成物は表面硬度を有し、優れた帯電防止機能のため、TFT型液晶基板などの一時的な帯電防止用途に適用され、アース部の端面切断・運搬などの目的を達成した後には速やかに剥離可能な皮膜を提供する。

【0014】

【作用】本発明の効果が発現する理由は必ずしも明確ではないが、以下のように推察される。即ち、オリゴマー、モノマー及び単官能または多官能シリコンの不飽和2重結合が放射線照射によりラジカル重合を開始し、さらにモノマー及び単官能または多官能シリコンの反応点が非常に多いことから高度に架橋された網目構造体が形成され、これが強靱な皮膜となる。一方、この皮膜を形成している樹脂組成物は非常に親水性が強いため、体積固有抵抗率が小さく、通常の帯電防止剤の添加の場合と違って、膜全体が帯電防止機能を有する。次に、剥離の発現機構は次のように考えられる。すなわち、モノマー及び単官能または多官能シリコンによる反応点過多のため、重合収縮が生じるが、この時点では樹脂は液晶基板上に拘束されており見かけ上の収縮は起こらず、残留応力を持つことになる。ここに、水、酸性またはアルカリ性水溶液が浸入すると親水性の樹脂が膨潤し、クラック発生、剥離の核が発生し、膨潤した帯電防止用皮膜は容易に剥離を起こすものと考えられる。しかもこの剥離工程では、水に浸漬した状態で皮膜が剥離するので静電気の滞留が一切ないため、非常に優れた帯電防止機能を有するものと考えられる。

【0015】【実施例】次に実施例に於いて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(オリゴマー1の製造法) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート15部、メチルアクリレート9.5部、アクリル酸0.5部、ポリオキシエチレンジグリコール酸(エチレン付加モル数9)70部、β-メルカプトプロピオン酸2.5部、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸3部をN2下70℃で5時間反応させグリシジルメタクリレート10部、ハイドロキノン0.01部、N,N'-ジメチルドデシルアミン0.05部を加え、昇温85℃で5時間反応させ、末端又は側鎖に不飽和2重結合を有する重合ポリエチレンジグリコール酸のグリシジルメタクリレート付加物を得た。この時ポリエチレンジグリコール酸のグリシジルメタクリレート付加物とアクリルマクロマーの比率はほぼ7:3であった。

6

【0016】(オリゴマー2の製造法) 2-ヒドロキシエチルアクリレート15部、アクリルアミド5部、エチルアクリレート13部、アクリル酸0.5部、ポリオキシエチレンジグリコール酸(エチレン付加モル数13)60部、チオグリコール酸4部、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸3部をN2下70℃で5時間反応させた後、グリシジルメタクリレート10部、ハイドロキノン0.01部、N,N'-ジメチルドデシルアミン0.05部を加え、昇温90℃で5時間反応を行ない、末端又は側鎖に不飽和2重結合を有する重合体を得た。この時ポリエチレンジグリコール酸のグリシジルメタクリレート付加物とアクリルマクロマーの比率はほぼ6:4であった。

【0017】オリゴマー3: ポリオキシエチレンジアクリレート(分子量約300)

オリゴマー4: ポリオキシエチレンジアクリレート(分子量約500)

オリゴマー5: ポリオキシエチレンジアクリレート(分子量約700)

オリゴマー6: ポリオキシプロピレンジアクリレート(分子量約300)

オリゴマー7: ポリオキシプロピレンジアクリレート(分子量約500)

オリゴマー8: ポリオキシプロピレンジアクリレート(分子量約800)

モノマー1: 1,6-ヘキサジオールジアクリレート

モノマー2: トリメチロールプロパントリアクリレート

モノマー3: トリエチレンジグリコールジメタクリレート

【0018】以上のようにして得たオリゴマーとモノマーを所定量混合、攪拌した樹脂を蒸着法とスパッタ法でITO膜を作製した液晶基板上に、厚さが10μmになるように塗布した。これらの樹脂を塗工した液晶基板上に、窒素パージしながら酸素濃度が100ppm以下の雰囲気になるようにして、紫外線照射装置で紫外線を1J/cm<sup>2</sup>照射した。このようにして作製した帯電防止皮膜付き液晶基盤のアース部を端面切断し、静電気発生量を測定した。その後表面を肉眼観察し、その時の状態を最初のものと比較した。また上記帯電防止皮膜付き液晶基盤を水中に浸漬し、皮膜の剥離時間の測定及び剥離後の液晶基盤の表面状態を電子顕微鏡で観察し、最初のものと比較した。皮膜の鉛筆硬度と体積固有抵抗率の測定も同時に行なった。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

表1 帯電防止皮膜付き液晶基板の特性結果

No	樹脂組成物			新造ITOガラス				スパッタITOガラス				備考			
	オリゴマー		モノマー	体抵抗率 (Ω-cm)	皮膜の透明率	成膜の硬さ (H)	水割に際する時間 (秒)	剥離面状の態	静電圧 (V)	体抵抗率 (Ω-cm)	皮膜の透明率		成膜の硬さ (H)	水割に際する時間 (秒)	剥離面状の態
	名称	重量部													
実施例1	オリゴマー-1	100	モノマー-1	30	<100	5×10 <sup>8</sup>	H	20	異常なし	<100	5×10 <sup>8</sup>	H	30	異常なし	-
	"	"	モノマー-2	10	"	4×10 <sup>8</sup>	HB	<10	"	"	4×10 <sup>8</sup>	HB	10	"	
	オリゴマー-2	"	"	30	"	6×10 <sup>8</sup>	H	30	"	"	6×10 <sup>8</sup>	H	60	"	
	"	50	モノマー-3	50	"	9×10 <sup>8</sup>	2H	<10	"	"	9×10 <sup>8</sup>	2H	25	"	
" 5	オリゴマー-1	30	"	10	"	1×10 <sup>8</sup>	"	<10	"	"	1×10 <sup>8</sup>	"	20	"	-
	オリゴマー-2	20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
	オリゴマー-4	50	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
	比較例1	オリゴマー-1	100	-	-	7×10 <sup>8</sup>	HB	-	-	"	7×10 <sup>8</sup>	HB	-	-	
" 2	オリゴマー-5	"	-	-	"	4×10 <sup>8</sup>	"	-	-	"	4×10 <sup>8</sup>	"	-	-	
" 3	-	-	モノマー-1	100	5500	1×10 <sup>8</sup>	"	-	-	6000	1×10 <sup>8</sup>	H	-	-	
" 4	オリゴマー-6	50	"	10	<100	1×10 <sup>8</sup>	"	220	異常なし	<100	1×10 <sup>8</sup>	"	240	異常なし	別欄不良
	オリゴマー-8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
" 6	オリゴマー-7	"	モノマー-2	"	<100	1×10 <sup>8</sup>	"	180	"	<100	1×10 <sup>8</sup>	"	180	"	別欄不良
	オリゴマー-8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

【0020】

【発明の効果】本発明によるTFT型液晶基板などの帯電防止方法は、表中の実施例からも明らかなように、アース部の端面切断時に発生する静電圧が50～100V、体積固有抵抗率が108Ω・cmのオーダーと小さ

いため、帯電防止性に特に優れた強靱な透明皮膜となり、使用後は水により数10秒以内で完全剥離し、ITO表面を汚染しないため、液晶基板の帯電防止方法に適していることは明らかである。

(6)

特開平6-212102

フロントページの続き

(72)発明者 山口 豊  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館研究所内

(72)発明者 川口 久雄  
大阪府大阪市阿部野町22番22号 シャープ  
株式会社内